

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-018774

(43)Date of publication of application : 31.01.1984

(51)Int.Cl.

C09J 3/14
// C08L 33/04

(21)Application number : 57-128223

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.07.1982

(72)Inventor : DOBASHI AKIHIKO
OOTA TOMOHISA
SEKI YASUYUKI

(54) RADIATION-CURABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain titled composition of high adhesivity and cohesivity, also with both characteristics adequately balanced each other, by incorporating a non-solvent type radiation-curable liquid oligomer with a specific amount of a tackifier having radiation-polymerizable unsaturated double bond.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A) a virtually non-solvent type radiation-curable liquid oligomer [pref. with a molecular weight of 1,000W50,000 and a viscosity of 102W105cps at 30°C; e.g., an acrylic oligomer with its unsaturated double bond present in the side chain or at the terminal (for example, a polyester acrylate)] with (B) 1W4wt% of a tackifier having radiation-polymerizable unsaturated double bond [e.g., prepared by adding an unsaturated double bond-carrying monomer such as glycidyl (meth) acrylate to a resin having active hydrogen as a functional group (for example, gum rosin)]. When carrying out a radiation polymerization, it is recommended to apply an electron beam irradiation with a dose of 0.5W20Mrad.

USE: Pressure-sensitive adhesive tapes and sheets.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—18774

⑬ Int. Cl.³
C 09 J 3/14
// C 08 L 33/04

識別記号

庁内整理番号
7102—4 J
7142—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)1月31日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 放射線硬化型感圧性接着剤組成物

⑯ 特 願 昭57—128223

⑰ 出 願 昭57(1982)7月22日

⑱ 発 明 者 土橋明彦

下館市大字小川1500番地日立化
成工業株式会社下館研究所内

⑲ 発 明 者 太田共久

下館市大字小川1500番地日立化

成工業株式会社下館研究所内

⑳ 発 明 者 関泰幸

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社茨城研究所内

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番
1号

㉒ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

放射線硬化型感圧性接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 有機溶剤が存在しないか又は殆んど溶剤が存在しない状態の放射線硬化型液状オリゴマーを主成分とする感圧性接着剤組成物において、放射線重合をおこしうる不飽和二重結合を有する粘着付与剤を1～40重量%含有することを特徴とする放射線硬化型感圧性接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は感圧性の粘着テープまたはシートに用いられる粘着剤用樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくは放射線硬化型液状オリゴマーと不飽和二重結合を有する粘着付与剤とを含有する放射線硬化型感圧性接着剤組成物に関するものである。

従来公知の感圧性接着剤では所望の接着特性つまり被着体に対する接着力と感圧性接着剤自

身の融集力等を発揮させるために比較的高分子量、高粘度のいわゆる天然ゴムや合成ゴムの重合体を使用する必要があるため有機溶剤中における溶液の状態として基材上に塗布しなければならなかった。したがって使用した大量の溶剤を蒸発させるため塗布後の乾燥工程に長時間を必要とする。しかも上記目的に使用される溶剤は揮発性であって燃えやすく人体に悪影響を及ぼすものが、多いから、その使用がしばしば火災発生の原因となったり、種々の公害問題を引き起す。また経済的見地並びに上記公害防止の観点から、その設置が不可避とされている溶剤回収装置は一般に高価であって、かつ設備的に大きな場所を必要とする。

上記欠点を回避するために近年感圧性接着剤の無溶剤化が検討されて来た。その一つとして放射線硬化型感圧性接着剤が開発をあげている。その理由は放射線硬化型感圧性接着剤では前述の溶液型感圧性接着剤の欠点である有機溶剤を含んでいない、いわゆる無溶剤化が可能であり

あるいは含んでも少量であること、さらに(1)活性エネルギー源である放射線を用いるため硬化(重合)反応が早い;

(2)放射線が照射されている時だけ硬化反応が進行するため、ポットライフの調節が自由になる;

(3)製造の際、大きな乾燥炉を必要としない; などの特徴をもっているためである。

ところが、この放射線硬化型感圧性接着剤の場合でも下記の様な欠点がある。

つまり、一般に硬化(重合)反応は放射線照射後、発生したラジカルより重合反応を行う不飽和二重結合へと進行するが反応速度が早く過剰に架橋しやすい。(結果として、ガラス転移点が上昇する)それゆえ、形成した皮膜は粘着性も少ないうえ、もろく重合収縮の過剰に大きな割合には亀裂を生じそのため満足すべき接着力が得られない。

一方、過剰の架橋を抑制するため、分子内の不飽和二重結合量を減らすと局部的に反応が進

行し架橋の密な所が点在するだけで全体としては十分な接着力が得られない結果となる。すなわち不飽和二重結合のみを調節し、接着力を低下させることなく接着力を維持することは非常に困難な状況にあった。

そこで接着力を得るための一手段として溶融型感圧性接着剤で用いられている粘着付与剤の添加が考えられる。しかし放射線硬化型感圧性接着剤では一般に主成分として液状のオリゴマーを使用する。ところがオリゴマーが低重合体のため均一に、充分架橋しない粘着付与剤のような低分子量物(分子量が10³以下)を保持できるほどの接着力がない。その結果、被着体へ貼付けると接着破壊して、接着剤が転着する現象が生じる。そのため粘着付与剤を全く使用できないかあるいは使用できても効果が現われるほど多量には加えることができない状況にあった。

本発明はこのような状況に鑑み鋭意検討の結果なされたものであって優れた接着力と接着力

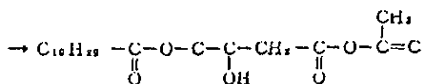
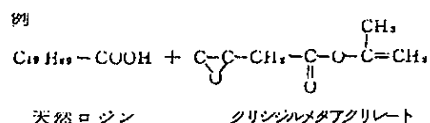
を有しかつ両者のバランスに優れた放射線硬化型感圧性接着剤組成物を提供するものである。

然して、本発明の目的は、不飽和二重結合を有する粘着付与性樹脂を粘着付与剤とし放射線照射により生じるラジカル重合に粘着付与剤を関与させること、つまり粘着付与剤が重合生成物と架橋し同時に可塑剤として働かせることにより接着剤の被着体への転着を抑制しつつ接着力の増加に有効に寄与させることにより達成される。

即ち本発明の要旨は有機溶剤が存在しないか、又は殆んど溶剤が存在しない状態の比較的分子量(分子量約1,000~5,000)の放射線硬化型液状オリゴマーを主成分とする感圧性接着剤において、放射線重合をおこなう不飽和二重結合を有する粘着付与剤を1~40重量%含有することを特徴とする放射線硬化型感圧性接着剤組成物にある。

本発明で用いられる粘着付与剤は活性水を官能基として有する樹脂に不飽和二重結合をも

つ付加反応性モノマーあるいは生成物を付加させることにより得ることができる。以下にその例を示す。



つまりロジンのカルボキシル基にグリシジルメタアクリレートのエポキシ基を反応させることにより、不飽和二重結合を付与させることができる。

活性水を官能基として有する樹脂としてはカルボキシル基をもつガムロジンウッドロジン、トロール油ロジン及びそれらの水酸、不均化、重合などによる誘導体及びコーバル、シュラックなど、又はフェノール性水酸基をもつテルペン

フェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、フェノールによる変性キシレン樹脂などやエステル基をもつロジン酸エステルなどが挙げられる。

また上記樹脂と付加反応し得る放射線重合性不飽和二重結合をもったモノマーとしてはグリンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルイソシアネート、2-ヒドロキシエチルアクリレートと2,4-トリレンジイソシアネートの反応生成物、メタロール化アクリルアミドなどが例示される。これらのモノマーでは放射線重合反応速度からアクリル系モノマーを用いることがより望ましい。

この付加反応はトリエチルアミンなどの第3アミンやトリエチルペンジルアンモニウムクロライドなどの第4アンモニウム塩化物などの触媒およびハイドロキノンなどの重合抑制剤の存在下、室温〜140℃程度の温度で約0.1〜30時間程度行なわれる。

基材上の溶剤を使用せず、又は少量の使用で塗布できるような粘度(30℃, 10³〜10⁴センチポイズ程度)範囲のものである。なおこのオリゴマーの不飽和二重結合は放射線重合反応速度の速さからアクリル系不飽和二重結合がより望ましい。

以上のような組成物に対して場合によって塗工上で粘度を下げるために放射線重合性の単官能あるいは多官能モノマーを添加したり必要に応じて軟化剤、酸化防止剤、充填剤、顔料等を混入して放射線硬化型粘性粘着剤組成物が調整される。

本発明でいう放射線とは活性エネルギー源で、α線、β線、γ線、中性子線、加速電子線のような電離性放射線並びに紫外線をいう。

電離性放射線の場合線量は0.1〜50 Mradの範囲で使用できるが好ましくは0.5〜20 Mrad程度である。また紫外線の場合波長範囲は約180 nm〜460 nmであり適当な発生源としては水銀アーク、低圧、中圧、高圧、あ

この不飽和二重結合を付与した粘着付与剤は単独あるいは2種類以上の混合物として使用してかまわない。又その量は1重量%〜40重量%、好ましくは3重量%〜20重量%程度添加することが望ましい。1重量%以下ではその効果が現われず、又40重量%以上では未反応物が増加し凝集力が低下するためである。

一方主成分の放射線重合性不飽和二重結合をもつ液状オリゴマーとしては主鎖がアクリル酸アルキルエステルあるいはメタアクリル酸アルキルエステルの共重合オリゴマーをはじめポリオールアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリアセタールアクリレートなどの不飽和二重結合を1分子あたり少なくとも1つ以上側鎖あるいは末端にもったアクリル系オリゴマー、さらにポリブタジエン、ポリペンタジエン、ポリクロロブレン、ポリイソブレンなどの反応性プレポリマーなどが挙げられる。このオリゴマーは分子量約1,000〜50,000であり各

ないは超高温の水銀ランプが挙げられる。

照射方法として特に注意を要する点としては照射雰囲気である。つまり空気中の酸素によりラジカルが阻害されるので場合によっては不活性ガスによる置換あるいは塗膜上をフィルム等で被覆することが良いことがある。

さらに硬化を一層促進させるために、硬化促進剤を含有させることもでき多くの場合、これは好ましいことである。電離性放射線の場合、1,2-エタンジチオール、2,3-ジメルカプトプロパノールのごとき硫黄化合物、P-シクロルベンゼン、四塩化炭素などのハロゲン化合物などが挙げられる。

紫外線の場合増感剤が使用できる。増感剤としては例えばベンゾイン、ベンゾフェノンなどのカルボニル化合物などが挙げられる。

以上の硬化促進剤の使用量は放射線硬化型粘性粘着剤100部に対して0.01〜20部、好ましくは0.1〜10部の範囲であるのがよい。

以下実施例をもって説明する。但し、以下に於ける部は全て重量部を抜かずものとする。

実施例 1

攪拌機、温度計、滴下ロート、および窒素ガス吹き込み装置を付した四つ口フラスコに α -エチルヘキシルアクリレート75部、メチルメタアクリレート15部、アクリル酸10部、および α , α -アゾビスイソブチロニトリル4部からなる混合物を入れ、窒素気流中で攪拌しながら80℃にて塊状重合を8時間行ない粘度が10センチボイズ（B型粘度計、30℃）の液状アクリル共重合体を得た。

ついで100℃まで昇温しグリシジルメタアクリレート5部、トリエチルペンジルアンモニウムクロライド0.5部、重合防止剤0.1部を添加してなる混合液を滴下ロートにより30分間かけて滴下し、同温度でさらに約24時間反応続けることにより側鎖に二重結合を持ったアクリル系の放射線硬化型液状オリゴマーを得た。

比較例 1.

実施例1のアクリル系放射線硬化型液状オリゴマーだけからなるポリエステル粘着テープを実施例1と同様に製造した。その特性を表1に示す。

比較例 2.

実施例1のアクリル系放射線硬化型液状オリゴマー物95部と不飽和二重結合を付与していないロジン系粘着付与剤（荒川化学商標品名ポリベール）5部からなる放射線硬化型感圧性粘着剤組成物を実施例1と同様にポリエステルの粘着テープを製造した。その特性を表1に示す。

表1 粘着テープ特性の比較

項 目	実施例1	比較例1	比較例2
初期接着力 ¹⁾ (g/25mm幅)	320	180	330
接着力の 経時変化 ²⁾ (%)	130	120	250 接着剤の 経時変化
靱性試験 ³⁾ (mm/10×20mm)	0.03	0.03	0.11

又攪拌機、温度計、滴下ロートを付した三つ口フラスコにロジン系樹脂（荒川化学商標品名ポリベール）を50部、トルエン50部からなる混合物を入れ攪拌しながら100℃にする。次いでグリシジルメタアクリレート5部、トリエチルペンジルアンモニウムクロライド0.5部、重合防止剤0.1部からなる混合液を滴下ロートにより30分間かけて滴下し、同温度でさらに24時間反応を続けることにより不飽和二重結合を付与した粘着付与剤を得た。このアクリル系放射線硬化型液状オリゴマー90部と不飽和二重結合を付与した粘着付与剤10部を混合し放射線硬化型感圧性粘着剤組成物を作成した。この組成物をポリエステルフィルム（東レ商標品名ルミラ井25）に厚みが0.01mmになるように塗布し加速電圧200kV、ビーム電流10mAの電子線加速装置を用い窒素雰囲気下（酸素濃度500ppm）、5Mradの電子線照射をすることにより重合網状化し粘着テープを製造し、その特性を調べた。結果を表1に示す。

注) 1) JIS-C-2107に準じて測定

(被着体: SUS430 BA板)

2) 65℃加熱促進試験を7時間行ない接着力の増加を%で示した。

3) ベークライト板にて荷重500g、20℃で30分後のずれ距離を測定

表1からわかる通り不飽和二重結合を付与した粘着付与剤を添加した実施例1の場合接着力が出やすく、一定の靱性を持ち経時変化の少ない粘着テープであることから優れた感圧性粘着剤であることが明らかである。

実施例 2

実施例1と同様にブチル・アクリレート60部、エチルアクリレート20部、アクリル酸10部及びグリシジルメタアクリレート10部からなるアクリル系液状オリゴマー90部と実施例1と同様な方法で二重結合を付加したテルペン・フェノール樹脂系の粘着付与剤（安原油脂商標品名YSポリスター井2130）10部からなる放射線硬化型感圧性粘着剤組成物を作成

特開昭59- 18774 (5)

した。この組成物を0.06mm厚のポリエチレンに0.005mm厚になるように塗布し、実施例1と同様に電子線を照射し、表面保護用の粘着フィルムを製造し、その特性評価を行なった。結果を表2に示す。

比較例3

アクリルゴム（東亜ペイント（株）商品名トアアクロンPS-220）100部と架橋剤として多官能性イソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）商品名コロネートL）を5部からなる感圧性接着剤を実施例2のように厚さ0.06mmのポリエチレンフィルムに0.005mm厚に塗布し、100℃で3分間乾燥し、粘着フィルムを製造した。

以下空白

付与した粘着付与剤を含有する放射線硬化型感圧性接着剤組成物は優れた接着力と、架橋力を兼ね具えた接着特性の優れた感圧性接着剤を提供し得るものであり、工業的価値は非常に大きいものである。

表2 粘着フィルムとしての特性比較

項 目	実施例2	比較例3
初期接着力 1)' (g/25mm幅)	190	200
接着力の 経時変化 (%) 2)'	110	250
エリクセン 3)' 絞り試験	異状なし	異状なし

注) 1)', 2)' 表1)の1), 2)と同じ

3)' 粘着フィルムを貼付けたSUS板をJIS B7777準じて8mmエリクセン絞りを行ない1日後のフィルムの自然剥離の状態を観察

表2から、比較例3に示す、通常の熱硬化型の粘着フィルムと同様な接着力を示し、絞り性も良好であるばかりでなく、放射線硬化型であるため架橋力がすぐれ、そのため接着力の経時変化の少ない表面保護用の粘着フィルムであることがわかる。

以上のように本発明による不飽和二重結合を

代理人弁理士 石 村 邦 彦

